



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 101 48 978 C 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 04 B 35/66**  
C 04 B 38/00  
C 04 B 35/00

②1 Aktenzeichen: 101 48 978.1-45  
②2 Anmeldetag: 4. 10. 2001  
④3 Offenlegungstag: -  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 12. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Intocast AG Feuerfest-Produkte und  
Gießhilfsmittel, 40882 Ratingen, DE

⑦4 Vertreter:

König · Palgen · Schumacher · Kluin, 40549  
Düsseldorf

⑦2 Erfinder:

Normann, Udo Rainer, 40885 Ratingen, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

EP 02 97 827 B1  
Derwent Abstr. zu SU 1028640 A;  
Derwent Abstr. zu SU 796229 B;

⑤4 Wandungsbereich einer feuerfesten Auskleidung und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤7 Es wird eine Mischung aus einem feinteiligen feuerfesten Material und einem Binder auf der Basis von Alkylsilikaten oder Alkylaluminaten zur Herstellung von Wandungsbereichen der feuerfesten Auskleidung von metallurgischen Gefäßen wie Pfannen, Tundishs oder dergleichen verwendet.

DE 101 48 978 C 1

DE 101 48 978 C 1

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Wandungsbereich einer feuerfesten Auskleidung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren zu seiner Herstellung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 7.

[0002] Schnellreparaturen an dem feuerfesten Verschleißfutter von metallurgischen Gefäßen wie Pfannen, Tundishs und dergleichen werden durch Spritzen, Gießen oder Schmieren mit der Kelle durchgeführt. Als Reparaturmaterialien kommen Massen auf der Basis Tonerde, Bauxit, Magnesia, Zirkonsilikat, Schamotte zur Anwendung, die mit Zementen, Phosphaten, Silikaten usw. als Binder und Wasser als Anmachflüssigkeit verwendungsbereit gemacht werden. Typische Wassergehalte liegen zwischen 5 und 50 Gew.% der Gesamtmasse. Nach dem Aufbringen einer solchen Masse muß das metallurgische Gefäß je nach Bindertyp vier bis vierundzwanzig Stunden raumtrocknen und danach in gänzlichen Austreiben des Wasser vorsichtig aufgeheizt werden. Je nach Reparaturstärke, d. h. Dicke des ersetzten Wandungsbereichs der Auskleidung, je nach Wassergehalt, Porösität und Zusammensetzung der feuerfesten Masse dauert das Trockenprogramm zwölf bis zweiundsiebzig Stunden. Die Trockenprogramme müssen sorgfältig ausgewählt und eingehalten werden, um Trockenrisse, Abplatzungen oder gar Explosionen durch innere Dampfbildung zu vermeiden. Bei CaO-haltigen Massen besteht zusätzlich die Gefahr der Hydratisierung und wegen der dabei eintretenden Ausdehnung der Zerstörung der feuerfesten Masse.

[0003] Der gesamte Aufwand, eine verschleißaufweisende feuerfeste Auskleidung wieder betriebsbereit zu machen, ist also erheblich, und zwar nicht nur wegen des Energieaufwandes zur Entfernung des Anmachwassers, sondern auch wegen des mehrtägigen Nichtzurverfügungstehens des metallurgischen Gefäßes.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diesen Aufwand zu verringern.

[0005] Diese Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 wiedergegebene Erfindung gelöst.

[0006] Das Alkylsilikat bzw. Alkylaluminat ersetzt in der Mischung das Anmachwasser. Statt diesem Wasser ist nunmehr ein Alkohol in der Masse zugegen, der vor der Trocknung und der Inbetriebnahme des neu zugestellten Wandungsbereichs quantitativ entfernt werden muß. Dies ist aber eine viel geringere Aufgabe als im Fall des Wassers, weil der Alkohol eine wesentlich geringere spezifische Wärme und einen niedrigeren Siedepunkt aufweist, der im Fall von Äthylalkohol weniger als 80°C beträgt. Dies führt dazu, daß die in der feuerfesten Mischung enthaltene Flüssigkeit, die ja verdampft werden muß, in viel kürzerer Zeit ausgetrieben werden kann. Die Zeitersparnis ergibt sich aus der folgenden Gegenüberstellung.

Wassersystem	alkoholisches System
4 bis 24 h curing + setting	0,5 bis 1 h setting
12 bis 72 h Trockner	1 bis 8 h abfackeln

[0007] Daraus ergibt sich, daß das metallurgische Gefäß im größenordnungsmäßig einem Zehntel der Zeit in den Gießzyklus zurückgeben kann.

[0008] Die Verwendung von Alkylsilikaten oder Alkylaluminaten als Binder in feuerfesten Mischungen ist an sich nichts neues (s. z. B. DE-OS 21 54 919). Allerdings ist diese Verwendung bisher auf relativ kleine Formteile und auch Formkomponenten für den Präzisionsguß beschränkt geblieben.

[0009] Für die Herstellung kleinerer feuerfester Formteile wie z. B. Formkerne, kleine Präzisionsteile und dergleichen und für die Herstellung von feuerfesten Beschichtungen sind Mischungen von dem Einsatzzweck angepaßtem einteiligem feuerfesten Material und Äthylsilikat seit längerem bekannt (EP 297 827 B1). Wie sich aus der Firmenschrift 91.08.10523 der Firma PCAS, B. P. 111 in F91161 longjumeau Cedex-France ergibt, hat das Äthylsilikat die Formel  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und hydrolysiert bei der Zugabe von  $2\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2$  und Äthylalkohol, d. h.  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Äthylalkohol). Der vorgenannte theoretische Reaktionsablauf geht in der Praxis über mehrere Zwischenstufen vor sich. Die im Handel erhältlichen Produkte sind unter kontrollierten Bedingungen teilweise vorhydrolysiert und mehrere Monate ohne wesentliche Veränderung der Viskosität lagerfähig. Das  $\text{SiO}_2$  bildet ein -Si-O-Si-Netzwerk, welches für die Zunahme der Viskosität bei fortschreitender Hydrolyse verantwortlich ist. Das gebildete Si ist sehr reaktiv und verbindet sich mit dem feinteiligen feuerfesten Material in der Art eines Gerüsts. Wenn die Reaktion zum Ende hin fortgeschritten ist, ergibt sich ein "grüner" feuerfester Körper, der noch keine vollständige mineralische Härte erreicht hat und relativ gut mit Werkzeugen bearbeitet werden kann. Erst nach dem Brennen erhalten die Formteile ihre endgültige mineralische Härte.

[0010] Der bei der Reaktion in der Mischung anfallende Äthylalkohol sitzt gleichmäßig in der Masse. Er tritt an der Oberfläche der nach dem Stand der Technik hergestellten kleineren Formteile aus und kann dort abgebrannt werden (s. Firmenschrift "technical information" der Firma Stauffer über die "Silbond" genannten Äthylsilikat-Binder).

[0011] Der Austritt des Äthylalkohols bei dem im Stand der Technik hergestellten relativ kleinen Formteile und das anschließende Abrennen desselben an der Oberfläche der Formteile ist unproblematisch, weil die Materialdicke und damit die Tiefe, in der der Äthylalkohol sitzen kann, relativ gering sind.

[0012] Die Idee der Erfindung besteht darin, die Vorteile der Technik der Alkylsilikate und Alkylaluminat, die bisher nur bei den kleinen Formteilen benutzt wurde, nunmehr in den dort sehr andersartigen Bereich der massiven feuerfesten Massen zu überführen, wie sie bei den feuerfesten Zustellung von metallurgischen Gefäßen üblich sind, wo die Mengen der eingesetzten Zustellung nach Tonnen und nicht nach Kilogramm oder Teilen davon gemessen und auch eigentlich keine Formteile hergestellt werden, sondern Wandungen von metallurgischen Gefäßen mit Auskleidungen versehen oder wiederversehen werden, die einige zehn Zentimeter Dicke aufweisen können. In feuerfesten Massen für solche "großvolumigen" Zwecke ist Ethylsilikat als Binder aus der SU 1 028 640 A bereits an sich bekannt, ohne daß jedoch Einzelheiten der konkreten Vorgehensweise angegeben wären.

[0013] Auch bei einem Wandungsbereich besteht das Problem, den bei der Reaktion der Alkylsilikate oder Alkylaluminat gebildeten Alkohol aus der Tiefe der feuerfesten Masse herauszubekommen. In der Praxis ist es mit der bloßen Übertragung der bekannten Verwendung von Alkylsilikaten oder Alkylaluminaten noch nicht getan, sondern es müssen

zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden, um dieses Herausbekommen des Alkohols zu unterstützen, damit in angemessener Zeit eine ausreichende bis quantitative Entfernung des Alkohols bzw. des Alkoholdampfs stattfinden kann. Diese zusätzlichen Maßnahmen bestehen in der Schaffung von Austrittsstellen an der Oberfläche, die Entweichungskanäle für den Alkoholdampf bilden. Erst durch die Anbringung dieser Austrittsstellen können die Vorteile der Binder auf der Basis von Alkylsilikaten oder Alkylaluminaten bei der Herstellung dickwandiger Massenbereiche wie Wandungsbereiche von metallurgischen Gefäßen wirklich genutzt werden.

[0014] Obwohl die Verwendung des Materials als Neuzustellung nicht prinzipiell ausgeschlossen ist, ist der bevorzugte Anwendungsbereich, bei dem auch die Vorteile der Erfindung besonders zur Geltung kommen, die Verwendung als Schnellreparaturmasse für teilweise zerschlissene Zustellungen.

[0015] Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel nach Anspruch 2 besteht der Binder im wesentlichen aus Äthylsilikat, welches von verschiedenen Herstellern auf dem Markt angeboten wird.

[0016] Obwohl es nicht ausgeschlossen ist, die Austrittsstellen durch irgendwelche Beimischungen zu der feuerfesten Mischung auf chemisch/physikalischem Wege zu erzeugen, sind bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel nach Anspruch 3 die Austrittsstellen mechanisch künstlich erzeugt.

[0017] Damit soll gemeint sein, daß die Austrittsstellen durch mechanischen Angriff mit einem Werkzeug nach dem ersten Abbinden der Mischung an deren Oberfläche angebracht werden.

[0018] Dies kann gemäß Anspruch 4 z. B. dadurch geschehen, daß die Austrittsstellen durch in gleichmäßiger Verteilung in die Oberflächen des Wandungsbereichs eingebrachte Kratzer oder Rillen gebildet sind.

[0019] Die Oberfläche der feuerfesten Mischung hat zunächst, besonders wenn sie hinter einer glatten Schablone gebildet ist, eine sehr dichte Haut, die ein erhebliches Austrittshindernis für die gasförmigen Produkte im Innern des Wandungsbereichs darstellen kann. Durch simples Anbringen von Kratzern oder Rillen mit einem geeigneten z. B. striegelartigen Werkzeug wird diese Haut stellenweise durchbrochen und stellt bevorzugte Austrittsstellen dar, die deutlich erkennbar sind, wenn der austretende Alkoholdampf angezündet bzw. abgefackelt wird.

[0020] Eine andere Art der Austrittsstellen ist in Anspruch 5 wiedergegeben. Hierbei sind in gleichmäßiger Verteilung in die Oberfläche eingebrachte, sich senkrecht zur Oberfläche in die Tiefe des Wandungsbereichs erstreckende feine längliche Kanäle gebildet. Wenn die Aushärtung der feuerfesten Mischung noch nicht zu weit fortgeschritten ist, läßt sich das Material durch Kratzen, Stechen oder Bohren ohne weiteres mechanisch bearbeiten.

[0021] Der Ausdruck "in gleichmäßiger Verteilung" in Anspruch 1 soll bedeuten, daß über die Oberfläche gesehen für jeden Punkt Austrittsstellen in leicht erreichbarer Nähe gelegen sein sollen, in die der Alkoholdampf aus der Masse eintreten kann.

[0022] Als Bemessung kommt gemäß Anspruch 6 ein Abstand der Austrittsstellen von etwa 10 bis 50 mm in Betracht.

[0023] Über eine solche Strecke vermögen die dampfförmigen Reaktionsprodukte noch durch die vorhandenen Porositäten des feuerfesten Materials bis in die geschaffenen Austrittsstellen bzw. Kanäle zu diffundieren, ohne daß Anteile in der Masse zurückbleiben oder sich in derselben zu hohe Drücke aufbauen.

[0024] Der verfahrensmäßige Aspekt der Erfindung ist in Anspruch 7 wiedergegeben.

[0025] Ein wichtiges Merkmal ist das Abbrennen der austretenden gasförmigen Reaktionsprodukte an den Austrittsstellen, d. h. an den Kratzern oder an den Mündungen der feinen Kanäle.

[0026] Auf diese Weise werden die Reaktionsprodukte unschädlich gemacht, bevor sie explosive Mischungen mit dem Luftsauerstoff eingehen können. Die Verbrennungswärme trägt zur weiteren Aufheizung des feuerfesten Materials bei, so daß also die zu entfernenden gasförmigen Reaktionsprodukte den Entfernungsvorgang selbst noch unterstützen, im Gegensatz zu den mit Wasser angemachten feuerfesten Mischungen, bei denen für jede zu entfernende Wassermenge von außen Energie eingebracht werden muß.

[0027] Die Ansprüche 8 bis 12 befassen sich mit den verfahrensmäßigen Aspekt der Anbringung der verschiedenen Arten von Austrittsstellen.

[0028] In der Zeichnung sind verschiedene Arten von Austrittsstellen schematisch angedeutet.

[0029] Fig. 1 zeigt eine Ansicht eines Teils eines Wandungsbereichs einer feuerfesten Zustellung;

[0030] Fig. 2 zeigt einen Teilquerschnitt nach der Linie II-II in Fig. 1 in vergrößertem Maßstab 1;

[0031] Fig. 3 zeigt eine Ansicht eines Teils eines Wandungsbereichs einer anderen Ausführungsform;

[0032] Fig. 4 zeigt einen Teilquerschnitt nach der Linie IV-IV in Fig. 3 in vergrößertem Maßstab;

[0033] Fig. 5 zeigt einen Teilquerschnitt durch einen weiteren Wandungsbereich.

[0034] In Fig. 1 ist ein Wandungsbereich 1 aus einer feuerfesten Mischung 8 dargestellt, der an der Oberfläche mit einem geeigneten Werkzeug, z. B. einem Meißel oder einem Schraubendreher, mit einem gekreuzten Muster von Kratzern 2 versehen ist, die Austrittsstellen für im Innern der feuerfesten Masse gebildete gasförmige Reaktionsprodukte bilden.

[0035] Wenn die feuerfeste Masse 8 aus einem feinkörnigen Gemisch eines Feuerfestmaterials mit Äthylsilikat als Binder besteht, diffundieren die gasförmigen Reaktionsprodukte im wesentlichen in Gestalt von Äthylalkohol gemäß Fig. 2 im Sinne der Pfeile 3 durch die feuerfeste Masse 8 auf den Kratzer 2 hin und treten aus diesem im Sinne der Pfeile 4 aus, um sogleich an der Oberfläche verbrannt zu werden, was durch die Flammen 5 angedeutet sein soll. Der Kratzer 2 ist so tief, daß er die durch die Punktierung angedeutete stark verdichtete Oberflächenschicht 6 der feuerfesten Masse 8 durchstößt, die sich beim Setzen der feuerfesten Mischung insbesondere an der Wandung einer Schablone bildet und normalerweise dem Austritt von dampfförmigen Reaktionsprodukten stark behindert.

[0036] In Fig. 3 ist eine andere Ausführungsform wiedergegeben, bei welchem der Wandungsbereich 1 mit senkrecht zu ihr in die Tiefe gehenden feinen Kanälen versehen ist, deren Mündungen an der Oberfläche des Wandungsbereichs 1 die Austrittsstellen 12 bilden und in denen sich die gasförmigen Reaktionsprodukte in einer größeren Tiefe des feuerfesten Materials sammeln und nach außen austreten können, um dort verbrannt zu werden.

[0037] Gemäß Fig. 4 ist der obere Kanal durch einen Nadelstich 12' gebildet, der untere Kanal 12 durch eine Bohrung 12''.

[0038] Nach der ersten Phase des Abbindens ist die feuerfeste Mischung 8 noch so verformbar bzw. bearbeitbar, daß die Austrittsstellen 2 und 12 mit einem entsprechenden Werkzeug ohne Schwierigkeit angebracht werden können.

[0039] In Fig. 5 ist eine weitere mögliche Ausführungsform dargestellt, die besonders für einen Wandungsbereich 1 auf dem Boden eines metallurgischen Gefäßes geeignet ist. Mit 7 ist ein Dauerfutter auf dem Boden bezeichnet, auf das zunächst eine erste Schicht der feuerfesten Mischung aufgebracht wird, deren Oberfläche mit 8' bezeichnet ist. In diese Schicht werden, bevor sie abgebunden hat, in den späteren Kanälen 12''' entsprechender Verzahnung Drähte 10 eingesteckt, die frei nach oben ragen, wie in Fig. 5 gestrichelt angedeutet ist. Sodann wird eine weitere Schicht der feuerfesten Mischung 8 aufgebracht, aus deren Oberfläche 8'' die oberen Enden 10' der Drähte vorstehen, so daß sie erfaßt und, wenn die obere Schicht etwas angezogen hat, im Pfeilsinne unter Hinterlassung der Kanäle 12''' herausgezogen werden können. In Fig. 5 ist eine Zwischenphase des Herausziehens in ausgezogenen Linien angedeutet. Der Draht 10 kann z. B. durch einen Schweißdrahtabschnitt von etwa 2 mm Durchmesser gebildet sein, aber auch aus Kunststoff bestehen.

[0040] Die Austrittsstellen 2 und 12 sind in den Fig. 1 und 3 in ziemlich regelmäßiger Anordnung dargestellt. Für die Funktion ist dies jedoch nicht erforderlich. Es muß nur der Abstand zwischen benachbarten Austrittsstellen nicht zu groß sein. Der in den Fig. 1 und 3 angedeutete Abstand 9 kann im Bereich von 10 bis 50 mm liegen.

#### Patentansprüche

1. Wandungsbereich einer feuerfesten Auskleidung eines metallurgischen Gefäßes wie einer Pfanne oder eines Tundishs, **dadurch gekennzeichnet**, daß er eine feuerfeste Masse (8) aus einer Mischung aus einem feinteiligen feuerfesten Material mit einem Binder auf der Basis von Alkylsilikaten oder Alkylaluminaten umfaßt und an der Oberfläche über dieselbe gleichmäßig verteilte Austrittsstellen (2, 12) für die beim Abbinden der Mischung entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte aufweist.
2. Wandungsbereich nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder im wesentlichen Äthylsilikat umfaßt.
3. Wandungsbereich nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsstellen (2, 12) mechanisch künstlich erzeugt sind.
4. Wandungsbereich nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsstellen (2) durch in die Oberfläche (1) des Wandungsbereichs eingebrachte Kratzer oder Rillen gebildet sind.
5. Wandungsbereich nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsstellen (12) durch in gleichmäßiger Verteilung in die Oberfläche eingebrachte, sich senkrecht zur Oberfläche (1) in die Tiefe des Wandungsbereichs erstreckende feine längliche Kanäle (12', 12'') gebildet sind.
6. Wandungsbereich nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kleinsten Abstände (9) benachbarter Austrittsstellen (2, 12) etwa 10 bis 50 mm betragen.
7. Verfahren zur Herstellung eines Wandungsbereichs einer feuerfesten Auskleidung eines metallurgischen Gefäßes wie einer Pfanne, oder Tundishs unter Aufbringen einer feuerfesten Masse (8) und anschließendem Aushärtenlassen und Brennen derselben dadurch gekennzeichnet, daß der Wandungsbereich durch eine feuerfeste Masse (8) aus einer Mischung aus einem feinteiligen feuerfesten Material mit einem Binder auf der Basis von Alkylsilikaten oder Alkylaluminaten gebildet wird und nach Erreichen einer ersten Formfestigkeit im Zuge des Abbindens in der Oberfläche der Mischung Austrittsstellen (2, 12) für die beim Abbinden der Mischung entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte geschaffen und die austretenden gasförmigen Reaktionsprodukte an den Austrittsstellen (2, 12) angezündet werden, so daß sie sogleich nach dem Verlassen der Austrittsstellen (2, 12) vollständig verbrennen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche aufkratzt oder aufgeritzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in die Oberfläche gleichmäßig verteilte, senkrecht zu dieser in die Tiefe des Wandungsbereichs gehende feine Kanäle (12', 12'') eingebracht werden.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (12') mit einem Nadeln aufweisenden Werkzeug in die Oberfläche (1) eingestochen werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (12'') in die Oberfläche (1) eingebohrt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Schicht der feuerfesten Masse (8) aufgebracht und in deren Oberfläche (8') nach Erreichen einer ersten Formfestigkeit Drähte (10) in den zu bildenden Kanälen (12''') entsprechender Verteilung eingesteckt werden, daß dann eine weitere Schicht der feuerfesten Masse (8) aufgebracht wird, aus deren Oberfläche (8'') die oberen Enden (10') der Drähte (10) hervorstehen, und daß nach Erreichen einer ersten Formfestigkeit der zweiten Schicht die Drähte (10) unter Hinterlassung der Kanäle (12''') herangezogen werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1

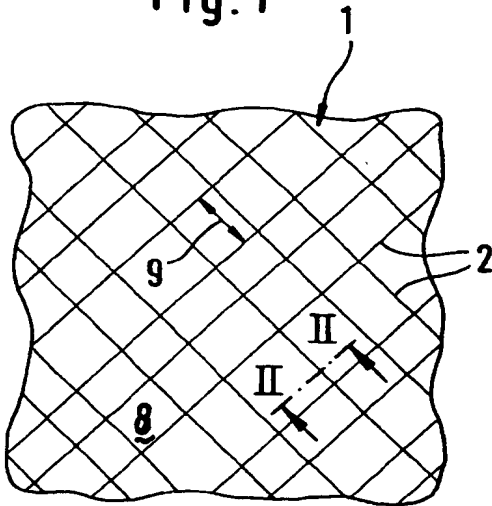


Fig. 2

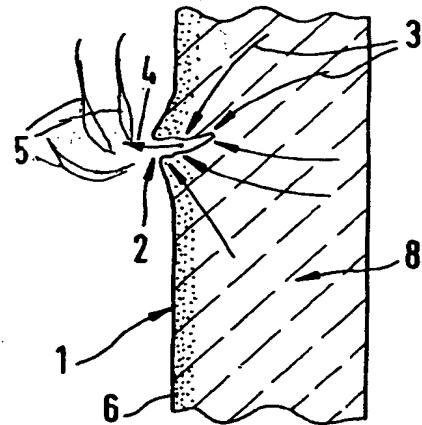


Fig. 3

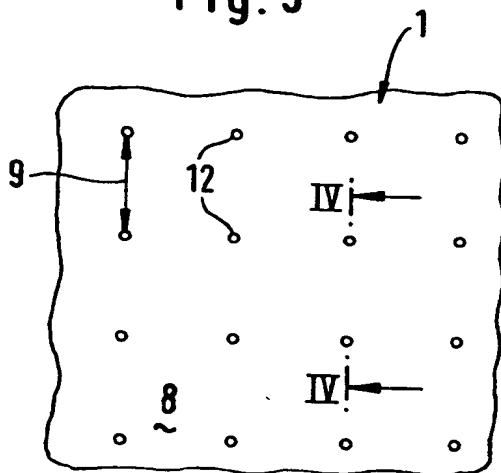


Fig. 4

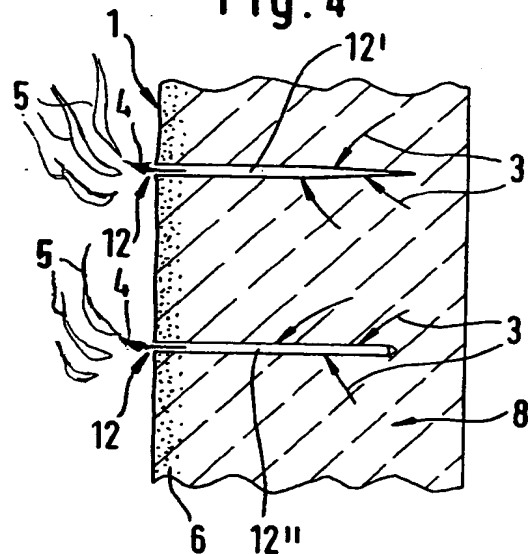
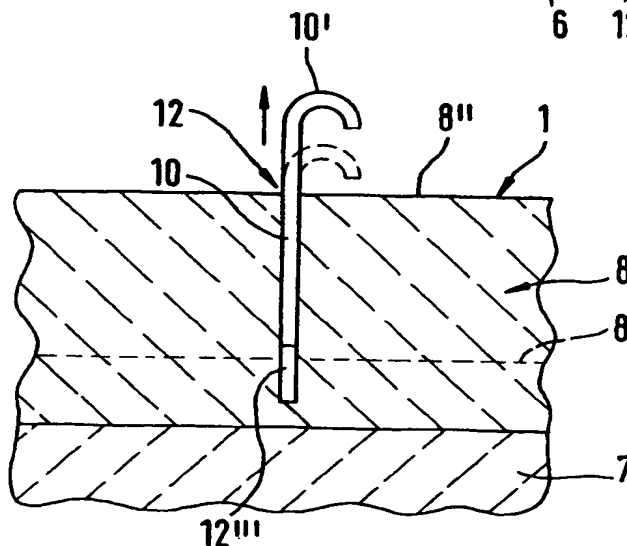


Fig. 5



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**